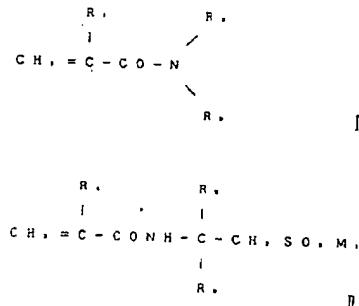


(54) **ADMIXTURE FOR EXTRUSION-MOLDING ASBESTOS-FREE CEMENT**  
 (11) 4-182333 (A) (43) 29.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-309101 (22) 14.11.1990  
 (71) DAIKII KOGYO SEIYAKU CO LTD (72) TADA AKI SHIMOMURA(1)  
 (51) Int. Cl. C04B14/46, C04B16/02, C04B24/26, C04B28/02//(C04B28/02, C04B14/46, C04B16/02, C04B24/26)

**PURPOSE:** To attain surface smoothness of a molded article and to exhibit an excellent extrusion-molding function by using an admixture for extrusion-molding asbestos-free cement consisting of specified acrylic polymer and cellulose derivative.

**CONSTITUTION:** From 99.9 to 30mol% of a compd. shown by formula I ( $R_1$  is H or  $CH_3$ , and  $R_2$  and  $R_3$  are H or lower alkyls) and 0.1-70mol% of a compd. shown by formula II ( $R_1$  is H or  $CH_3$ ,  $R_5$  and  $R_6$  are H or lower alkyls, and  $M_1$  is H, alkali or  $NH_4$ ) are copolymerized, and 5-50wt.% of a water-soluble or dispersible acrylic polymer with the viscosity of its 0.2% soln. in 4% aq.  $NaCl$  soln. at 25°C measured by a rotational viscometer controlled to 1-15cp and 95-50wt.% of a water-soluble or dispersible cellulose derivative (e.g. alkylcellulose) are added to the copolymer to obtain the admixture.



(54) **SELF-HARDENING FILLING-BACK MATERIAL**  
 (11) 4-182334 (A) (43) 29.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-311398 (22) 19.11.1990  
 (71) TOKYU CONSTR CO LTD (72) SHINICHI TAMAI(5)  
 (51) Int. Cl. C04B18/08, C04B24/16, C04B28/02//(C04B28/02, C04B18/08, C04B24/16)

**PURPOSE:** To improve fillability, corrosion resistance and suitability to re-excavation by mixing fly ash, clinker ash, cement, a thickener and a foaming agent with water.

**CONSTITUTION:** Water is mixed with a foaming agent such as sulfuric ester of higher alcohol and further mixed with a thickener such as a cellulose ester-based thickener, cement such as common Portland cement, fly ash and clinker ash to obtain the title material having  $\geq 30$ cm table flow value stipulated by JIS.

(54) **PRODUCTION OF SELF-HARDENING FILLING-BACK MATERIAL**  
 (11) 4-182335 (A) (43) 29.6.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-311399 (22) 19.11.1990  
 (71) TOKYU CONSTR CO LTD (72) SHINICHI TAMAI(5)  
 (51) Int. Cl. C04B18/08, C04B24/16, C04B28/02//(C04B28/02, C04B18/08, C04B24/16)

**PURPOSE:** To improve flowability, corrosion resistance and suitability to re-excavation by mixing water with a foaming agent and further mixing the mixture with a thickener, cement, fly ash and clinker ash.

**CONSTITUTION:** Water is mixed with a foaming agent such as sulfuric ester of higher alcohol and further mixed with a thickener such as a cellulose ester-based thickener, cement such as common Portland cement, fly ash and clinker ash to obtain a self-hardening filling-back material having  $\geq 30$ cm table flow value stipulated by JIS.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-182333

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	④公開 平成4年(1992)6月29日
C 04 B 14/46		2102-4G	
16/02	A	2102-4G	
24/26	D	2102-4G	
28/02		2102-4G	
//(C 04 B 28/02			
14:46		2102-4G	
16:02	A	2102-4G	
24:26)	D	2102-4G	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 無石綿系セメント押出成形用混和剤

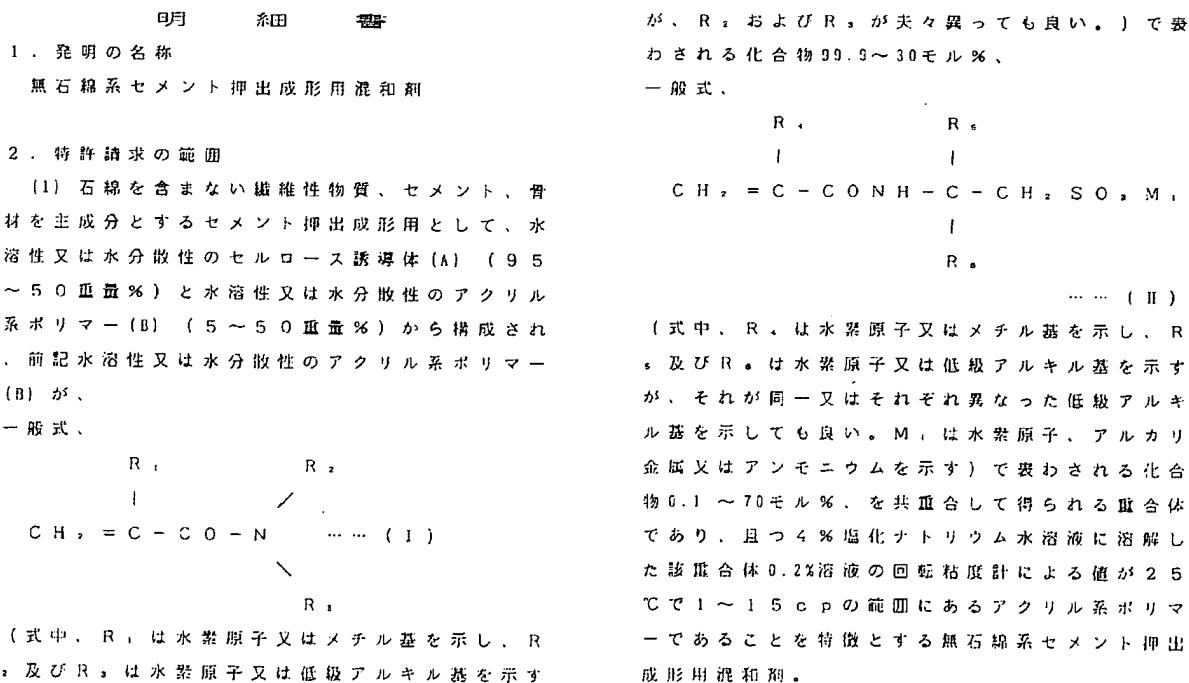
②特 願 平2-309101

②出 願 平2(1990)11月14日

⑦発明者 下村忠昭 京都府京都市山科区東野竹田10-30

⑦発明者 足立誠次 京都府京都市下京区梅小路高畠町18

⑦出願人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地



(2) 前記水溶性又は水分散性セルロース誘導体(A)が、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースおよびヒドロキシアルキルセルロースから選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和剤。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、無石綿系(ノンアスペスト系)セメント押出成形用混和剤に関するものである。即ちセメント質材料、石綿を含まない繊維補強材、骨材等を主成分として、押出成形法により製造されるセメント押出成形品用混和剤に関するものである。

#### 【従来の技術】

従来のセメント質材料その他を主成分とする水混練物を押出成形する方法に関するものは、例えば、石綿、セメントの水混練物を押出す場合、特に問題となることはダイスにかかる押出圧力による。

3

はポリアクリルアミドの如き曳糸性がなく、押出用混練物に弹性を与えないが、メチルセルロースの場合は粘着性が大きく滑り性、離形性に劣り、又ハイドロエチルセルロースの場合は、界面活性能が劣り、セメントに対する分散力が欠けており、いずれも押出作業性が悪いという難点がある。

更に従来の押出成形工程においては、従来のスレートと同様、石綿使用が不可欠とされていたが、石綿は健康に害を与える懼があるとして、米国をはじめ、ヨーロッパ各國では使用が禁止され、わが国でも規制される方向にある。従って、現在では前記押出成形品においても、アスペストを使用しない、いわゆるノンアスペストシステムの検討が行なわれている。

このようなノンアスペスト処方では、前記したセメント押出成形品用混和剤では機能が著しく低下して、押出圧力が上昇し、且つ押出成形品の表面平滑性が不良となり押出作業性が極めて悪化するという欠点を有している。

従来、この脱水現象を防止するために、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド等のハイドロ変性剤が知られている。(例えば特公昭43-7134号公報)

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エチレンオキサイド重合体(PEO)、アクリルアミド重合体等の合成水溶性高分子は、保水機能が少なく、多くの使用量を必要とし、且つ曳糸性を有するため、押出成形時のダイス出口に於いて弹性膨張し、所望の断面形状が得られない欠点を有しているが、ポリアクリルアミドの場合には滑り性に特に優れ、添加剤として特異な効果が期待される。

一方メチルセルロース、ハイドロエチルセルロースの様なセルロース誘導体は保水性に優れ特にメチルセルロースはセメント系材料の押出成形に可塑化剤として広く用いられている。しかも之等

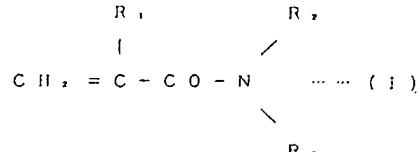
4

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。すなわち、

石綿を含まない繊維性物質、セメント、骨材を主成分とするセメント押出成形用として、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)(95~50重量%)と水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマー(B)(5~50重量%)から構成され、前記水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマー(B)が、

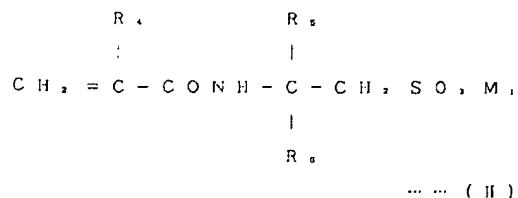
一般式、



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又は低級アルキル基を示すが、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が夫々異っても良い。)で表

わされる化合物 99.0~30モル%、

一般式、



(式中、  $R_4$  は水素原子又はメチル基を示し、  $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子又は低級アルキル基を示すが、 それが同一又はそれぞれ異なる低級アルキル基を示しても良い。  $M$  は水素原子、 アルカリ金属又はアンモニウムを示す) で表わされる化合物 0.1~70モル%、 を共重合して得られる重合体であり、 且つ 4% 塩化ナトリウム水溶液に溶解した該重合体 0.2% 溶液の回転粘度計による値が 25°C で 1~15 c.p の範囲にあるアクリル系ポリマーであることを特徴とする無石綿系セメント押出成形用混和剤を提供するものである。

(手段を構成する要件)

水溶性又は水分散性セルロース誘導体 (A) としては、 例えばアルキルセルロース (メチルセルロース、 エチルセルロース等  $D.S=1.0 \sim 2.2$ ) 、 ヒドロキシアルキルアルキルセルロース (メチルヒドロキシプロビルセルロース、 メチルヒドロキシエチルセルロース、 エチルヒドロキシエチルセルロース等  $D.S=1.0 \sim 2.5$  、  $M.S=0.05 \sim 2.5$ ) 、 ヒドロキシアルキルセルロース (ヒドロキシエチルセルロース、 ヒドロキシプロビルセルロース等  $M.S=1.5 \sim 4.5$ ) 之等セルロース誘導体のうち好ましくは、 メチルセルロース (MCE)、 メチルヒドロキシプロビルセルロース (MHPC)、 メチルヒドロキシエチルセルロース (MHEC)、 エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC)、 およびヒドロキシエチルセルロース (HEC) でありその 2% 水溶液は、 20°C で回転粘度計による値が 500c.p~150,000c.p、 より好ましくは 3000c.p~100,000c.p の範囲のものである。

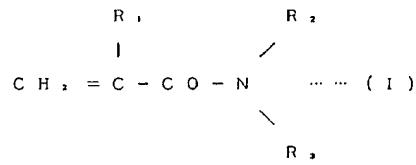
一方本発明に使用する水溶性、 又は水分散性の

7

8

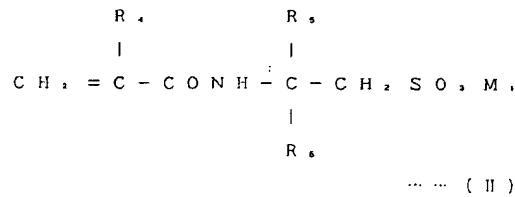
アクリル系ポリマー (B) としては、 下記 [I]、 [II] からなる共重合体である。

即ち一般式、



(式中  $R_1$  は水素原子、 又はメチル基を示し、  $R_2$ 、  $R_3$  は水素原子又は低級アルキル基を示すが、  $R_2$  及び  $R_3$  が同一または夫々異なる低級アルキル基を示しても良い) で表わされる化合物としては、 (メタ) アクリルアミド、 N,N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、 N,N-ジエチル(メタ) アクリルアミド、 N-メチル(メタ) アクリルアミド、 N-エチル(メタ) アクリルアミド、 N-プロピル(メタ) アクリルアミド等が挙げられ、

又一般式、



(式中  $R_4$  は水素原子又はメチル基を示し、  $R_5$  及び  $R_6$  は水素原子又は低級アルキル基を示すが、 それが同一又はそれぞれ異なる低級アルキル基を示しても良い。  $M$  は水素原子、 アルカリ金属又はアンモニウムを示す) で表わされる化合物としては、 2-(メタ) アクリルアミドエタンスルホン酸、 2-(メタ) アクリルアミドプロパンスルホン酸、 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はそれ等のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩等が挙げられる。 又共重合体が水溶性あるいは水分散性をそこなわない限り、 Cu 塩、 Mg 塩、 等の重金属を用いてもよい。

9

10

之等一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)の化合物の共重合方法は、例えばレドックス系やアゾ系の開始剤を使用した熱重合方法や、紫外線による光重合方法などがあるが、本発明はそれ等の方法に限定されるものではない。

次に一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で示される化合物の配合モル比に関して述べる。

一般式(Ⅰ)で示される化合物は99.9～30モル% (好ましくは95～45モル%)、又一般式(Ⅱ)で示される化合物は0.1～70モル% (好ましくは5～55モル%)であり、一般式(Ⅰ)で示される化合物が99.9モル%以上の場合は(一般式(Ⅱ)で示される化合物は0.1モル%未満)、押出し用マトリックス系内の溶解性が悪くなり、又30モル%以下の場合は(一般式(Ⅱ)で示される化合物は70モル%以上)凝集が起り押出性に支障を来たす結果となる。

又、本発明の押出成形用混和剤の(B)成分である前記一般式(Ⅰ)と(Ⅱ)の共重合体の0.2%塩溶液の回転粘度計による25℃での粘度は1～1

5c.p.であるが、1c.p.以下の場合は粘度が不足して、押出成形物の保形性等が低下する。

一方15c.p.以上の場合は、マトリックス系に凝集がみられ、その結果満足な押出成形物が得られなくなる。

次に本発明混和剤の使用方法の例を示せば以下の通りである。すなわち、セメント系材料、繊維質材料、骨材、および本発明混和剤又必要に応じて減水剤等をニーダー型ミキサーなどでドライブレンンドしたのち、水を加え混練機により水混練物をつくり、真空押出成形機と、その先端にとりつけたダイスを通して、水混練物を所望の形に押出成形される。

押出された押出成形品は切断機などを用いて所望の長さに切断したあと室温、蒸気発生又は、オートクレーブ発生などで養生後製品とする。

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

1 1

1 2

#### 実施例 (部は重量基準を示す)

表1に示す配合組成の原料を混合して、水混練り物を作り、30mmφのシリンダーを持った真空押出成形機とその先端にとりつけた6mm×6.2mmの中空形状となっているダイスを通して押出成形した。それらの結果を第2表、第3表、及び第4表に示した。

表1 部 単位重量部

セメント	100
珪砂	25
ロックウール	8
繊維性補強材 (ノンアスペスト)	3
混和剤	1.0～2.0

1 3

—192—

第 2 表

単位重量部

	1	2	3	4	5	6	7	8
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	△	×	×
形 状	○	○	○	○	○	△	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	△	×	×
曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	303	300	333	299	301	—	—	—

[注] セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース (回転粘度計による粘度値は、20°C、2%粘度30000cp) を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド [一般式(I)]、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ソーダ [一般式(II)] の配合モル比が (I) / (II) = 90 / 10 の共重合体で、その 0.2% 塩溶液 (NaCl、4% 水溶液) の回転粘度計による値が 25°C で 10 cp のものを示す。

又、NSF はナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

14

第 3 表

単位重量部

	9	10	11	12	13	14	15	16
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	△	×	×
形 状	○	○	○	○	○	△	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	△	×	×
曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	303	289	318	301	316	—	—	—

[注] セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース (回転粘度計による粘度値は、20°C、2%粘度30000cp) を使用し、アクリル系ポリマーは、N-Nジメチルアクリルアミド [一般式(I)]、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ソーダ [一般式(II)] の配合モル比が (I) / (II) = 80 / 20 の共重合体で、その 0.2% 塩溶液 (NaCl、4% 水溶液) の回転粘度計による値が 25°C で 12 cp のものを示す。

又、NSF はナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

15

第4表

単位重量部

	17	18	19	20	21	22	23	24
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	△	×	×
形狀	△	○	○	○	○	△	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	△	×	×
曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	295	305	328	305	300	—	—	—

[注] セルロース誘導体は、メチルセルロース(回転粘度計による粘度値は、20°C、2%粘度20000cp)を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド【一般式(I)】、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ソーダ【一般式(II)】の配合モル比が(I)/(II)=70/30の共重合体で、その0.2%塩溶液(NaCl、4%水溶液)の回転粘度計による値が25°Cで7cpのものを示した。

又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

16

第5表

単位重量部

	17	18	19	20	21	22	23	24
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	△	×	×
形狀	△	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	△	×	×
曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	295	304	324	320	313	—	—	—

[注] セルロース誘導体は、メチルセルロース(回転粘度計による粘度値は、20°C、2%粘度20000cp)を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド【一般式(I)】、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ソーダ【一般式(II)】の配合モル比が(I)/(II)=50/50の共重合体で、その0.2%塩溶液(NaCl、4%水溶液)の回転粘度計による値が25°Cで10cpのものを示す。

又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

17

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明におけるアスペストを使用しない、いわゆるノンアスペスト処方のセメント押出成形品用混和剤を用いることにより、押出成形品の表面平滑性も良好で、且つ極めて優れた押出成形機能を発揮することができる。

特許出願人  
第一工業製薬株式会社